



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 178 544**

⑫ Número de solicitud: 200000981

⑬ Int. Cl.⁷: **B01D 67/00**

B01D 69/02

B01D 69/10

B01D 71/00

B01D 53/22

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑭ Fecha de presentación: **14.04.2000**

⑮ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2002**

Fecha de la concesión: **12.07.2004**

⑯ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2004**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.08.2004

⑱ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, nº 117
28006 Madrid, ES**

⑲ Inventor/es: **Fuertes Arias, Antonio Benito**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases.**

㉒ Resumen:

Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases. La membrana desarrollada es una membrana de carbono, tubular, simétrica, formada por una capa densa de carbono de carácter microporoso, de espesor entre 2 y 3 μm y que se encuentra soportada sobre un sustrato de tipo cerámico (tubular). Para la preparación de la membrana de carbono se sigue el siguiente esquema: a) El polímero se disuelve en metanol; b) La disolución polimérica se deposita sobre la superficie del un sustrato; c) La membrana polimérica se cura al aire; d) La membrana polimérica, curada y depositada sobre el sustrato se calienta a vacío; e) La membrana de carbono resultante se pone en contacto con una corriente de aire o mezclas $\text{O}_2\text{-N}_2$ en diferentes proporciones. La principal aplicación es la separación de mezclas formadas por gases permanentes e hidrocarburos.

ES 2 178 544 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

1. Título

Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases.

2. Sector de la técnica

La presente invención se puede encuadrar dentro del sector de la tecnología de materiales. Desde el punto de vista de su utilización esta invención es una membrana inorgánica microporosa cuya principal aplicación es la separación de mezclas formadas por gases permanentes (v.g. H_2 , N_2 , etc.) e hidrocarburos (v.g. metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, etc.). Como precursor se emplea un polímero comercial de la familia de las resinas fenólicas.

3. Estado de la técnica

Una membrana para la separación de gases esta constituida por una interfase continua, la cual posee algún tipo de propiedad que permite distinguir entre moléculas de gases diferentes, haciendo posible así su separación. En el caso de las membranas de carbono, la interfase deberá ser una fina película de carbono de carácter microporoso, con poros de un tamaño tal que permita la separación de las moléculas de gas ya sea debido a las diferencias de tamaño (tamiz molecular) o a sus propiedades de adsorción (adsorción superficial). Se ha demostrado que las membranas de carbono tanto de tipo "tamiz molecular" como de tipo "adsorción superficial" presenta velocidades de permeación y selectividades superiores a las membranas poliméricas. Esto junto al hecho de poseer una mayor estabilidad térmica y química. hace que el desarrollo de membranas de carbono resulte un tema de gran interés práctico.

En la literatura existen numerosas referencias acerca de la preparación de membranas de carbono. A. Sofer, J. E. Koresh y S. Saggy, [U.S. Patent No. 4,684,940 de 11/8/1987; U.S. Patent No. 5,695.818 de 9/12/1997] detallan la preparación de membranas de carbono en forma de fibras huecas mediante la combinación de procesos de pirólisis y gasificación de ciertos materiales poliméricos que retienen su estructura durante la carbonización. Entre estos materiales se incluyen poliimidas, poliamidas, derivados de celulosa, resinas fenólicas, PAN, PVDC y otros polímeros termorresistentes. C. W. Jones y W. J. Koros, [U. S. Patent No. 5,288,304, 22/2/1994; Carbon, 32 (1994) 1419] prepararon membranas de carbono en forma de fibras huecas a partir de diferentes materiales poliméricos (acetato de celulosa, poliaramidas y poliimidas), comprobando que las poliimidas son buenos precursores para obtener membranas de carbono teniendo en cuenta tanto sus propiedades de separación como de resistencia mecánica. En este sentido, en la mayoría de los trabajos desarrollados en el campo de la preparación de membranas de carbono, el precursor polimérico empleado suele ser algún polímero perteneciente al grupo de las poliimidas. Así, K. Haraya, U. Suda, H. Yanagishita y S. Matsuda [J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1995) 1781] prepararon membranas de carbono asimétricas por carbonización de tubos capilares formados por una poliimida tipo Kapton®. H. Suda y K Haraya [J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 3988] obtuvieron membranas de carbono planas simétricas por carbonización de películas de Kapton®. Estas membranas exhiben selectividades O_2/N_2 de hasta 36 aunque la permeabilidad es muy pequeña ($P_{O_2}=0.15$ Barrer). J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe y S. Morooka [Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 4364] prepararon membranas de carbono soportadas sobre tubos de alúmina por recubrimiento y carbonización de una poliimida tipo BPDA-ODA. Para lograr obtener una membrana exenta de defectos el ciclo recubrimiento-carbonización fue repetido tres veces. Estos autores observaron que existe una temperatura de carbonización óptima para la cual la velocidad de permeación alcanza un valor máximo. T. Centeno y A. B. Fuertes [Patente Española, Solicitud No. 9701038, 14/5/1997] han descrito la preparación de membranas planas de carbono tipo tamiz molecular a partir de una poliimida del tipo BPDA-pPDA. Estas membranas se encuentran soportadas sobre un substrato macroporoso de carbono y para lograr una película exenta de defectos fue necesario repetir el ciclo recubrimiento-carbonización tres veces. La membrana desarrollada exhibe una permselectividad $O_2/N_2 \approx 12$ a temperatura ambiente. Recientemente, este grupo ha logrado obtener membranas planas soportadas exentas de defectos a partir de un único ciclo de recubrimiento-carbonización [A. B. Fuertes y T. A. Centeno, Patente Española, Solicitud No. 9701657, 28/7/1997]. El procedimiento se basa en la gelificación de la película de ácido poliámico, depositada sobre el soporte macroporoso, mediante la técnica conocida como inversión de fase. De este modo se logra obtener una película polimérica asimétrica la cual mantiene su estructura después de la carbonización y evita la aparición de defectos en la membrana de carbono. En esta misma línea, este grupo ha preparado membranas de carbono a partir de la polieterimida producida por General Electric, comercializada con el nombre de Ultem® 1000 [A. B. Fuertes y T. A. Centeno, Patente Española, Solicitud No. 9800309, 16/2/1998]. Asimismo, se ha empleado como precursor una poliimida derivada de 5 (6)-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3-

trimetilindano) comercializada con el nombre de Matrimid 5218 (Ciba Geigy) [A. B. Fuertes y T. A. Centeno, Patente Española, Solicitud No. 9801024, 18/5/1998]. Se trata en ambos casos de polímeros pertenecientes a al grupo de las poliimidas y tienen como principales características: a) Son más baratos que las poliimidas habitualmente empleadas como precursores de membranas de carbono; b) Se encuentran en estado sólido y son fácilmente solubles en disolventes orgánicos polares; c) Son muy estables. Mas recientemente, este mismo grupo ha desarrollado la preparación de membranas de carbono a partir de una resina fenólica de tipo "Novolak" (T. A. Centeno y A. B. Fuertes, Patente Española. Solicitud No. 9900782, 15/4/1999). Se trata de membranas de tipo "Tamiz molecular", obtenidas en un único ciclo de recubrimiento-carbonización, soportadas tanto sobre soportes planos de carbono como tubulares de tipo cerámico y que presentan excelentes propiedades de separación para mezclas de gases permanentes (O_2/N_2 , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , etc.).

Cuando las membranas de carbono presentan tamaños de microporos superiores a 4-5 Å, el mecanismo de separación por tamiz molecular deja de ser efectivo, y en consecuencia la membrana no resulta eficaz para la separación de gases en función del tamaño molecular. En estas circunstancias, la membrana de carbono es ineficaz para efectuar separaciones de tipo O_2/N_2 , CO_2/N_2 ó CO_2/CH_4 . Si la membrana posee una distribución de microporos con un tamaño comprendido entre 5 Å y 10 Å, ocurre que ciertos gases pueden ser absorbidos, aumentando su concentración dentro de la membrana y teniendo lugar un flujo de dichos gases a través de la membrana, el cual será proporcional al gradiente de concentración de la especie absorbida. Dicho mecanismo de transporte es conocido como flujo por adsorción superficial. Si una mezcla de gases esta formada por gases poco adsorbibles (v.g. H_2 , N_2 , He, O_2 , CH_4 , etc.) y gases que resulten adsorbibles en los microporos de la membrana de carbono (v.g. CO_2 , H_2S , NH_3 , etano, etileno, propano, propileno, n-butano, i-butano u otros hidrocarburos ligeros o vapores), sucederá que los gases adsorbibles, independientemente de que posean un mayor tamaño, permearán preferentemente y bloquearán el transporte de los no adsorbibles. De este modo se logrará que el permeado este considerablemente enriquecido en los gases mas adsorbibles y el retenido (a una presión superior a la del permeado) contendrá preferentemente gases no adsorbibles. Las membranas que reúnan estas características son interesantes para la separación de mezclas del tipo CO_2/N_2 y en especial mezclas formadas por hidrocarburos ligeros (C_1 - C_4 saturados e insaturados) y gases permanentes (O_2 , CH_4 , He, N_2 , H_2). Este ultimo caso es de especial interés en el tratamiento de gases de refinería (v.g. recuperación de H_2 en mezclas de este gas con hidrocarburos ligeros, separación CO_2 de H_2 , CO_2 y CH_4 de H_2 , H_2S de H_2 ó de CO_2). Una membrana de carbono de estas propiedades ha sido desarrollada por los investigadores de la empresa Air Products and Chemicals Inc. [B. Rao, S. Sircar y T. C. Golden, *US. Patent* No. 5,104,425 de 14/4/1992]. Dicha membrana de carbono se prepara por recubrimiento de soportes macroporosos de carbono con una película de latex de PVDC. Repitiendo el ciclo recubrimiento-carbonización (N_2 a 1000°C) cinco veces obtuvieron membranas de carbono con un espesor de 2.5 µm y un tamaño de poro en torno a 5-7 Å. Inicialmente, estos investigadores han aplicado esta membrana para la separación de mezclas H_2 -hidrocarburos (C_1 - C_4). Mas recientemente, estos autores han perfeccionado las características de estas membranas (permeación y selectividad) mediante tratamientos con aire a temperaturas en tomo a 400°C [M. B. Rao, S. Sircar, T. C. Golden, *U.S. Patent* No. 5,431,864, 11.7.1995] y han extendido el uso de estas membranas a la separación de otro tipo de mezclas (v.g., H_2S - CH_4) [C. Thaeron, D. J. Parrillo, S. Sircar, *Sep. Pur. Technol.*, 15, 121-129, 1999]. La presente invención añade importantes innovaciones a la membrana presentada por los investigadores de Air Products. Entre estas innovaciones se mencionan: a) La membrana que aquí se presenta se obtiene en un único ciclo de recubrimiento-carbonización, b) Esta membrana se obtiene a partir de un material muy común y barato (resina fenólica); c) Esta membrana presenta mejores propiedades de separación y permeación con respecto a mezclas de gases formadas por uno o varios gases permanentes y uno o varios hidrocarburos.

La separación de hidrocarburos ligeros (C_2 - C_4) ó vapores orgánicos en mezclas diluidas con aire tienen un gran interés desde un punto de vista medioambiental. Cuando la concentración de los vapores orgánicos en aire se sitúa en niveles moderados (0.1-10%), la separación mediante membranas resulta competitiva frente a otras técnicas (adsorción en carbón activo, condensación, etc.). Este tipo de separaciones se puede realizar de forma eficaz mediante membranas poliméricas de la familia de las siliconas [R. W. Baker, *U. S. Patent* No. 4,553,983, Nov 19, 1985;; R. W. Baker, J. G Wijmans, J. H. Kaschemekat, *J. Memb. Sci.*, 151. 55-62, 1998; V. Nitsche, K. Ohlrogge, K. Stürken. *Chem. Eng Technol.*, 21, 925-935, 1998]. En este tipo de membranas, los compuestos orgánicos son preferentemente absorbidos por el polímero y por lo tanto permear a velocidades netamente superiores a los gases permanentes (O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , etc.), lográndose así altas selectividades de separación y elevadas permeaciones. Estas membranas están implantadas en el ámbito industrial en aplicaciones tales como, recuperación de CFCs y HCFCs en sistemas de refrigeración, recuperación de vapores de gasolina durante las operaciones de carga y descarga, recuperación de hidrocarburos pesados (C_2 , C_3 , C_4) en el gas natural, etc. [R. W. Baker, J. G Wijmans, in *Polymeric Gas Separation Membranes*, Ed. by D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii, Chp. 8,

CRC Press. Boca Raton, (1994)]. Las membranas de carbono que aquí se presentan tienen características similares a las membranas poliméricas anteriormente descritas y por ello pueden ser aplicables para la separación de mezclas de análogas características (mezclas diluidas de vapores orgánicos en aire).

5 En orden a lograr altas velocidades de permeación, las membranas de carbono de carácter microporoso están constituidas por finas películas de carbono (espesor $<10\ \mu\text{m}$). Esto hace que la membrana carezca de resistencia mecánica y en consecuencia resulte difícil de manipular debido a su fragilidad. Una vía para lograr membranas mecánicamente resistentes es soportar las películas de carbono microporoso sobre
10 sustratos de carácter macroporoso de alta resistencia mecánica, resultando así una membrana de carbono compuesta. Como sustratos macroporosos se pueden elegir sistemas planos o tubulares formados por materiales cerámicos o de carbono.

4. Descripción de la invención

15 La separación de mezclas gaseosas formadas por gases permanentes (v.g. N_2 , H_2 , aire, CO_2 , etc) e hidrocarburos (Etano, etileno, propano, propileno, butano, etc) es un problema que se plantea frecuentemente en la industria, particularmente en la industria petroquímica. Las técnicas actualmente empleadas para efectuar esta separación no resultan satisfactorias, fundamentalmente debido a su alto consumo energético. En este sentido, la separación mediante membranas constituye una opción interesante.

20 La membrana descrita en esta invención es una membrana compuesta, formada por una fina película de carbono microporoso soportada sobre un sustrato macroporoso que confiere la necesaria resistencia mecánica al sistema. Dicha membrana resultará útil para llevar a cabo la separación de mezclas gaseosas formadas por gases permanentes (v.g. N_2 , H_2 , aire, CO_2 , etc) e hidrocarburos (Etano, etileno, propano,
25 propileno, butano, etc). La separación ocurrirá de tal forma que la corriente de retenido (a alta presión) estará enriquecida en los gases permanentes, mientras que la corriente de permeado (a baja presión) estará enriquecida en los gases mas condensables (hidrocarburos), con respecto a la corriente de alimentación.

La presente invención contiene importantes innovaciones con respecto a las membranas de carbono
30 anteriormente descritas. El aspecto más relevante reside en que se trata de una membrana que permite la separación de los componentes de una mezcla gaseosa en función de su potencial de adsorción. Así, los componentes que son mas fuertemente absorbidos por la membrana permean preferentemente a través de la misma, mientras que los componentes menos fuertemente absorbidos son retirados en la corriente de retenido. Este mecanismo de separación es totalmente diferente al que rige la separación
35 de gases en la mayoría de las membranas de carbono microporosas, en las cuales, los componentes que permean mas fácilmente corresponden a las moléculas más pequeñas. Otra aportación importante reside en el hecho de utilizar como precursor de la membrana microporosa de carbono un material polimérico disponible comercialmente y mucho más asequible desde el punto de vista económico que los materiales poliméricos habitualmente empleados en la preparación de membranas de carbono de similares características. Además, mediante el procedimiento utilizado, se consigue obtener una membrana de carbono
40 sin apenas defectos mediante un único ciclo de recubrimiento-carbonización. Esto constituye una importante simplificación con respecto a los métodos habitualmente descritos en la literatura en los que se requieren múltiples ciclos de recubrimiento-carbonización para soportar sobre un sustrato macroporoso una membrana de carbono exenta de defectos.

4.1. Descripción breve

La membrana desarrollada es una membrana de carbono, tubular, simétrica, formada por una capa densa de carbono de carácter microporoso, de espesor entre 2 y 3 μm y que se encuentra soportada sobre
50 un sustrato de tipo cerámico (tubular).

Para la preparación de la membrana de carbono desarrollada en esta invención se siguió el siguiente esquema:

- 55 a) El polímero (resina fenólica), se encuentra disuelto en metanol. En ocasiones se empleó otro disolvente como diluyente.
- b) La disolución polimérica fue depositada y extendida homogéneamente sobre la superficie del un sustrato.
- 60 c) La membrana polimérica formada fue curada al aire.
- d) La membrana polimérica, curada y depositada sobre el sustrato fue lentamente calentada a vacío

hasta una temperatura tal que ocurra la descomposición del polímero y su transformación en una película de carbono microporoso.

- e) La membrana de carbono resultante de la etapa anterior se puso en contacto con una corriente de aire ó mezclas O₂-N₂ en diferentes proporciones, a una temperatura comprendida entre 200°C y 450°C, durante un periodo de tiempo inferior a 24 horas.

4.2. Descripción detallada

Se utilizaron substratos tubulares formados por alúmina para soportar la película de carbono microporoso que actúa como membrana propiamente dicha. Los soportes tubulares son membranas cerámicas de ultrafiltración comercializadas por USF Filter y constituidas por un substrato macroporoso de α -alúmina, el cual se encuentra recubierto por una fina película también de γ -alúmina con un tamaño nominal de poro entre 50-1000 Å.

Una de las aportaciones más interesantes de la presente invención es el uso de una resina fenólica como precursor de la membrana de carbono. Este es un polímero comercial y mucho más barato que los polímeros habitualmente empleados en la preparación de membranas de carbono. La resina fenólica empleada presenta una viscosidad menor de 500 cp a 25°C. Para su empleo la resina fenólica fue en ocasiones diluida con otros disolventes tales como dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF) y N-metil pirrolidona (NMP) en relaciones comprendidas entre 3 partes de resina/1 parte de disolvente y 1 parte de resina/3 partes de disolvente. Las disoluciones poliméricas resultantes presentan una viscosidad comprendida entre 10 cp y 200 cp.

Para la formación de la membrana polimérica, el interior del substrato tubular es rellenado con la disolución de resina que luego se retira. A continuación, el soporte homogéneamente recubierto se introduce en una estufa donde la capa de resina fenólica es curada al aire a una temperatura comprendida entre 100°C y 200°C durante un periodo de tiempo entre 1 hora y 3 horas.

La resina fenólica una vez curada, pierde aproximadamente un 35 % (en peso) durante la carbonización. Esta pérdida de masa comienza a tener lugar en torno a 350°C y concluye a temperaturas entre 700°C y 1000°C. La carbonización de la membrana polimérica soportada sobre el substrato de carbono macroporoso se efectuó mediante calentamiento, bajo vacío o en atmósfera de nitrógeno, hasta temperaturas comprendidas entre 500°C y 1000°C. Durante la carbonización se emplearon velocidades de calentamiento inferiores a 3°C/min, siendo el valor mas frecuente de 0.5°C/min. El enfriamiento de las membranas carbonizadas se efectuó lentamente (<10°C/min) y bajo vacío. La membrana de carbono formada es completamente densa, uniforme, está perfectamente adherida al substrato de carbono y tiene un espesor entre 2 μ m y 3 μ m.

Posteriormente, la membrana de carbono formada durante la carbonización se sometió a un tratamiento de oxidación con aire ó mezclas O₂-N₂ en diferentes proporciones, a temperaturas comprendidas entre 200°C y 500°C y durante intervalos de tiempo inferiores a 24 horas.

Una vez obtenida la membrana, ésta se caracteriza mediante la medida de la permeación de diferentes mezclas formadas por un gas permanente y diferentes hidrocarburos (etano, etileno, propano, propileno, n-butano, i-butano).

5. Ejemplos de realización de la invención

Para todos los ejemplos que se describen a continuación se han empleado los siguientes productos:

Soporte tubulares

- Membranas de ultrafiltración Membralox suministradas por USF (Diámetro externo: 10 mm. Diámetro interno: 6 mm; Diámetro de poro: entre 100 Å y 1000 Å).

Para la preparación de la membrana

- Resina fenólica
- 1-metil-2-pirrolidona (NMP) (Merck, >99 %)

Ejemplo 1

Se preparó una disolución de composición (% peso): 35 % de resina fenólica, un 15 % de metanol y un 50 % de NMP. El interior del sustrato tubular es llenado y vaciado con la disolución de resina. A continuación, el soporte recubierto se sometió al siguiente tratamiento térmico: Calentamiento a vacío a una velocidad de 1°C/min hasta la temperatura de 700°C y permanencia a esta temperatura 1 hora. El enfriamiento se realizó a vacío y la velocidad de enfriamiento fue menor de 10°C/min. Mediante microscopía electrónica de barrido se observó que esta membrana está formada por una película densa con un espesor de 2 μm .

Se midió la permeación de diferentes gases (He, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀) a través de la membrana. Para ello la membrana se colocó sobre un soporte metálico adhiriéndose al mismo mediante una resina epoxi (Araldite®). La membrana así montada se colocó en una celda de permeación, desgasificándose durante 1 hora, manteniéndose la presión por debajo de 0.1 mbar. En todas las medidas de permeación la presión del gas en la parte superior de la membrana se mantuvo constante a lo largo de todo el ensayo (1000 mbar). Los valores de permeación se deducen a partir de la variación de la presión con el tiempo, en la parte inferior de la membrana.

En la Tabla 1 se indican los valores de las velocidades de permeación obtenidos para los diferentes gases. En la Tabla 2 se muestran las permselectividades (relación entre las velocidades de permeación) obtenidos para diferentes parejas de gases. Estos valores son estimados a partir de las relaciones entre los valores de permeación.

En esta membrana la separación de los diferentes gases ocurre según un mecanismo de tipo tamiz molecular, de forma que las moléculas con un menor tamaño permean preferentemente con respecto a las moléculas mayores. Moléculas como n-butano o isobutano resultan ser demasiado grandes y no difunden a través de la membrana.

TABLA 1

Valores de permeación (en mol/m².s.Pa) de diferentes gases puros a 20° C

Ejemplo 1 (Carbonización a 700°C)		Ejemplo 2 (Carbonización a 700°C+Oxidación a 400°C, 0.5 h)	
Gas	Permeación (mol/m ² .s.Pa)	Gas	Permeación (mol/m ² .s.Pa)
He	320x10 ⁻¹⁰	He	1900x10 ⁻¹⁰
CO ₂	79x10 ⁻¹⁰	CO ₂	8400x10 ⁻¹⁰
O ₂	24x10 ⁻¹⁰	O ₂	3030x10 ⁻¹⁰
N ₂	2.1x10 ⁻¹⁰	N ₂	2600x10 ⁻¹⁰
CH ₄	0.66x10 ⁻¹⁰	CH ₄	6300x10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₄	1.4x10 ⁻¹⁰	C ₂ H ₄	10200x10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₆	0.10x10 ⁻¹⁰	C ₂ H ₆	7700x10 ⁻¹⁰
C ₃ H ₆	0.13x10 ⁻¹⁰	C ₃ H ₆	7300x10 ⁻¹⁰
C ₃ H ₈	No permea	C ₃ H ₈	10300x10 ⁻¹⁰
n-C ₄ H ₁₀	No permea	n-C ₄ H ₁₀	4500x10 ⁻¹⁰
i-C ₄ H ₁₀	No permea	i-C ₄ H ₁₀	2130x10 ⁻¹⁰

Ejemplo 2

Se preparó una membrana de carbono según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que durante el enfriamiento posterior a la carbonización, se expuso la membrana de carbono a una corriente de aire a 400°C durante 30 minutos. Posteriormente la membrana se dejó enfriar en N₂.

Los valores de permeación de los componentes puros se indican en la Tabla 1. Los valores de permselectividad (Relación entre los valores de permeación de los componentes puros), medidos a una temperatura de 20°C, se indican en la Tabla 2.

Se midió la separación de mezclas formadas por un 50 % de N₂ y un 50 % de hidrocarburo. Los valores de permeación de cada componente así como los factores de separación (Hidrocarburo/N₂) se indican en la Tabla 3. En este ejemplo queda demostrada la selectividad de la membrana con respecto a la separación de mezclas formadas por un hidrocarburo y nitrógeno. Al aumentar el peso molecular del hidrocarburo se incrementa el factor de separación y disminuye la velocidad de permeación de nitrógeno.

TABLA 2

Valores de permselectividad (Relación entre los valores de permeación de los compuestos puros) de diferentes parejas de gases (Ejemplos 1 y 2)

Ejemplo 1 (Carbonización a 700°C)		Ejemplo 2 (Carbonización a 700°C+Oxidación a 400°C, 0.5 h)	
Pareja de gases	Permselectividad	Pareja de gases	Permselectividad
$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	11.4	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	1.2
$\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$	152	$\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$	0.7
$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	38	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	3.2
$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	120	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	1.3
$\alpha(\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2)$	0.7	$\alpha(\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2)$	3.9
$\alpha(\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2)$	0.05	$\alpha(\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2)$	3.0
$\alpha(\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2)$	0.06	$\alpha(\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2)$	2.8
$\alpha(\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2)$	-	$\alpha(\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2)$	4.0
$\alpha(\text{n-C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2)$	-	$\alpha(\text{n-C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2)$	1.7
$\alpha(\text{i-C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2)$	-	$\alpha(\text{i-C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2)$	0.8

TABLA 3

Valores de permeación y factores de separación de mezclas binarias formadas por nitrógeno (50 %) y un hidrocarburo (50 %). (Temperatura ambiente). (Ejemplo 2)

Permeación (mol/m ² .s.Pa)		Factor de separación (Hidrocarburo/N ₂)
C ₂ H ₄ :5040x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1940x10 ⁻¹⁰	2.6
C ₃ H ₆ :5000x10 ⁻¹⁰	N ₂ :420x10 ⁻¹⁰	12
n-C ₄ H ₁₀ :3700x10 ⁻¹⁰	N ₂ :50x10 ⁻¹⁰	72
i-C ₄ H ₁₀ :2700x10 ⁻¹⁰	N ₂ :79x10 ⁻¹⁰	34

Ejemplo 3

Se preparó una membrana de carbono según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que durante el enfriamiento posterior a la carbonización, se expuso la membrana de carbono a una corriente de aire a 300°C durante 30 minutos. Posteriormente la membrana se dejó enfriar en N₂.

Se midió la separación de mezclas formadas por un 50 % de N₂ y un 50 % de otro gas. Los valores de permeación de cada componente así como los factores de separación (Gas/N₂) se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

Valores de permeación y factores de separación de mezclas binarias formadas por nitrógeno (50 %) y otro componente (50 %). (Temperatura ambiente). (Ejemplo 3)

Permeación (mol/m ² .s.Pa)		Factor de separación (Gas/N ₂)
O ₂ :2060x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1370x10 ⁻¹⁰	1.5
CH ₄ :2780x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1540x10 ⁻¹⁰	1.8
CO ₂ :4800x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1840x10 ⁻¹⁰	2.6
C ₂ H ₄ :4030x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1120x10 ⁻¹⁰	3.6
C ₂ H ₆ :4000x10 ⁻¹⁰	N ₂ :930x10 ⁻¹⁰	4.3
C ₃ H ₆ :4000x10 ⁻¹⁰	N ₂ :170x10 ⁻¹⁰	23.5
C ₃ H ₈ :3370x10 ⁻¹⁰	N ₂ :170x10 ⁻¹⁰	19.8
n-C ₄ H ₁₀ :5400x10 ⁻¹⁰	N ₂ :60x10 ⁻¹⁰	90
i-C ₄ H ₁₀ :560x10 ⁻¹⁰	N ₂ :70x10 ⁻¹⁰	8.0

Este ejemplo pone de manifiesto el hecho de que la membrana resulta más selectiva en el caso de mezclas que contengan un gas fácilmente condensable (v.g. C₃-C₄) y menos selectiva con en el caso de mezclas que contengan gases menos condensables (v.g. N₂, Hg. C₁-C₂).

Ejemplo 4

Se preparó una membrana de carbono según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que durante el enfriamiento posterior a la carbonización, se expuso la membrana de carbono a una corriente

de aire a 350°C durante 30 minutos. Posteriormente la membrana se dejó enfriar en N₂.

Se midió la separación de mezclas formadas por un 50 % de N₂ y un 50 % de otro gas (v.g. hidrocarburo). Los valores de permeación de cada componente así como los factores de separación (Hidrocarburo/N₂) se indican en la Tabla 5.

TABLA 5

Valores de permeación y factores de separación de mezclas binarias formadas por nitrógeno (50 %) y un hidrocarburo (50 %). (Temperatura ambiente). (Ejemplo 4)

Permeación (mol/m ² .s.Pa)		Factor de separación (Gas/N ₂)
CH ₄ :2760x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1530x10 ⁻¹⁰	1.8
C ₂ H ₄ :3870x10 ⁻¹⁰	N ₂ :1210x10 ⁻¹⁰	3.2
C ₂ H ₆ :3140x10 ⁻¹⁰	N ₂ :850x10 ⁻¹⁰	3.7
C ₃ H ₆ :4460x10 ⁻¹⁰	N ₂ :265x10 ⁻¹⁰	16.8
C ₃ H ₈ :2900x10 ⁻¹⁰	N ₂ :150x10 ⁻¹⁰	19.4
n-C ₄ H ₁₀ :2780x10 ⁻¹⁰	N ₂ :29x10 ⁻¹⁰	96
i-C ₄ H ₁₀ :1400x10 ⁻¹⁰	N ₂ :31x10 ⁻¹⁰	45

A efectos ilustrativos, se empleó una membrana de estas características para separar mezclas multicomponentes formadas por N₂ e hidrocarburos (C₁-C₄). En la Tabla 6 se muestran los factores de separación y las velocidades de permeación correspondientes a mezclas con diferentes composiciones. Se observa que esta membrana logra altos grados de separación entre los componentes más condensables (C₂-C₃-C₄) y los menos condensables (N₂-C₁), siendo dicho grado de separación tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de los componentes más condensables presentes en la mezcla.

TABLA 6

Separación de mezclas multicomponentes formadas por N₂ e hidrocarburos (C₁-C₄). (Ejemplo 4)

Mezcla (% vol.) ⇒	20.4 % CH ₄ 20.1 % C ₂ H ₆ , 20.3 % C ₃ H ₈ , 39.2 % N ₂		16.3 % CH ₄ , 16.1 % C ₂ H ₆ , 16.2 % C ₃ H ₈ , 20 % C ₃ H ₆ , 31.4 % N ₂		16.3 % CH ₄ , 16.1 % C ₂ H ₆ , 16.2 % C ₃ H ₈ , 20 % n-C ₄ H ₁₀ , 31.4 % N ₂	
Gases ↓	Permeación (mol/m ² .s.Pa) x10 ⁻¹⁰	Factor de separación (Gas/N ₂)	Permeación (mol/m ² .s.Pa) x10 ⁻¹⁰	Factor de separación (Gas/N ₂)	Permeación (mol/m ² .s.Pa) x10 ⁻¹⁰	Factor de separación (Gas/N ₂)
N ₂	236	1	208	1	30	1
CH ₄	575	2.4	534	2.6	85	2.8
C ₂ H ₆	1860	7.9	1900	9.1	363	12.1
C ₃ H ₈	3940	16.7	4750	22.8	1000	33
C ₃ H ₆	-	-	4880	23.4	-	-
n-C ₄ H ₁₀	-	-	-	-	2940	98

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases formadas por una película simétrica de carbono exenta de defectos, **caracterizado** por:

- a. Preparación de una disolución que contenga el polímero disuelto en uno o más disolventes.
- b. Formación de una película polimérica a partir de una disolución polimérica depositada sobre un sustrato macroporoso,
- c. Curado de la película polimérica al aire.
- d. Tratamiento térmico a vacío o en atmósfera inerte de la película polimérica, a temperaturas tales que ocurra su carbonización y transformación en una película de carbono de carácter microporoso, depositada y adherida al sustrato macroporoso.
- e. Oxidación con aire de la película de carbono de carácter microporoso, depositada y adherida al sustrato macroporoso.

2. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la membrana simétrica de carbono de carácter microporoso, depositada y adherida al sustrato macroporoso presenta características tales que absorbe preferentemente los gases más condensables con respecto a los gases menos condensables, ocurriendo que los primeros permearán a través de la película de carbono a velocidades superiores con respecto a los segundos.

3. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la membrana simétrica de carbono soportada sobre un sustrato macroporoso se puede obtener mediante un único ciclo de recubrimiento-carbonización.

4. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polímero indicado en el apartado (a) es un polímero perteneciente al grupo de las resinas fenólicas.

5. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polímero se encuentra en una concentración entre el 20 % y el 60 % (en peso), y el disolvente o disolventes empleados se seleccionan dentro de los siguientes compuestos: metanol, 1-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAC), siendo los preferidos el metanol y el NMP.

6. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el paso (e) ocurre a temperaturas entre 100°C y 200°C y durante un periodo de tiempo inferior a 4 horas.

7. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el paso (d) se realiza mediante lento calentamiento, a una velocidad inferior a 3°C/min, a vacío o en atmósfera inerte y hasta una temperatura comprendida entre 450°C y 1000°C.

8. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono de tipo adsorbente para la separación de gases, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el paso (e) se realiza utilizando como agente oxidante aire o mezclas O₂-N₂ en diferentes proporciones, a una temperatura comprendida entre 200°C y 500°C y durante tiempos no superiores a 24 horas.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 178 544

⑫ Nº de solicitud: 200000981

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 14.04.2000

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: B01D 67/00, 69/02, 69/10, 71/00, 53/22

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
P,A	ES 2155381 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.05.2001 & WO 0062885	
P,A	ES 2151781 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.01.2001	
A	EP 0474424 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.) 11.03.1992	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

13.11.2002

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/1